

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS – CFM  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
LABORATORIO DE PRODUTOS NATURAIS



Prospecção de Flavonóides em espécies do gênero *Cyathea*.



03739038

Pedro Cardoso Fernandes da Cunha

Florianópolis

2003

Trabalho de Conclusão de Curso 2002/2º semestre

Professor Orientador : Moacir G. Pizzolatti

Agradecimentos,

A Universidade Federal de Santa Catarina, a todos professores, em especial os do departamento de química, ao professor Moacir, pela oportunidade de aprendizado, o incentivo à pesquisa oferecida pela farmácia de manipulação Magic Formula, aos colegas também, responsáveis pelo meu aprendizado, e principalmente, minha família. Com paz e amor, dedico este trabalho a todos vocês.

“Ao Mar, ao Céu e a Terra,...  
abençoado seja meu amor,  
abençoados sejam meus filhos.”

## Abreviaturas

CCD – Cromatografia em camada delgada

Hex – Hexano

AcOEt – Acetato de Etila

MeOH – metanol

MeOD – Metanol Deuterado

CHCl<sub>3</sub> – Clorofórmio

C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N – piridina deuterada

n-BuOH – n-Butanol

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância magnética Nuclear de hidrogênio

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância magnética Nuclear de Carbono 13

DEPT – intensificação sem distorção por transferência de polarização

Rf – índice de retenção do composto

<sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSY – Ressonância Magnética Nuclear bidimensional de Hidrogênio, com núcleos correlacionados.

<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HETCOR – Ressonância Magnética Nuclear bidimensional, com núcleos de átomos diferentes correlacionados.

## Índice

Resumo .....	5
Objetivos .....	6
Introdução .....	6
Materiais utilizados .....	10
Metodologia .....	11
Resultados e discussão .....	19
Conclusões .....	27
Bibliografia .....	28

## Resumo

O presente trabalho de prospecção de flavonóides em *Cyatheae*, mostra o isolamento e a identificação de um flavonóide glicosilado, e um ácido cafêico também glicosilado.

O gênero *Cyatheae*, família Cyatheaceae, faz parte da classe das Pteridófitas que são plantas conhecidas popularmente por samambaias, avencas e xaxim.

As Pteridófitas são consideradas plantas anciãs, pois no processo evolutivo da terra foram as primeiras espécies a habitarem terra firme e as que existem hoje, são aquelas que sobreviveram à seleção natural, sem contudo sofrerem evolução. Por isso mesmo, estas plantas apresentam uma grande importância do ponto de vista arqueológico.

O isolamento e a identificação de compostos glicosilados foram por via de técnicas simples de cromatografia em coluna de sílica, técnicas espectroscópicas de IV, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , RMN bidimensional entre outras técnicas laboratoriais.



## Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho é a realização da investigação fitoquímica em plantas medicinais usadas na região de Santa Catarina.

O objetivo específico foi a realização da prospecção fitoquímica de flavonóides na espécie vegetal *Cyathea* sp.

## Introdução

As primeiras espécies do gênero *Cyathea* a serem estudadas foram a *Cyathea fauriei* e *Cyathea hancockii*, pesquisadas por Harada em 1958, analisando suas folhas foi realizado um levantamento da distribuição de flavonóides, sendo encontrado canferol, cirtominetina, farrerol e vitexina.<sup>(2)</sup>

Em 1975 Atsushi Hiraoka e Masao Hasegawa isolaram 9 flavonóides glicosídeos de cinco espécies de *Cyathea*, na *C. fauriei* foi encontrado canferol 3-sophorosídeo; na *C. mertensiana* e *C. leichardtiana* foi encontrado canferol 7-rhamnoglucosídeo; na *C. podophylla* e *C. hancokii* foram isolados canferol 3-galactosídeo e canferol 3-rhamnoglucosídeo e em todas as espécies citadas foram

encontrados Vitexina, Orientina, canferol 7-arabinose, Astragalina, Afzelina. Nesta época foi utilizado para caracterizar esses compostos, técnicas de comparação com padrões pelos valores de absorção no UV e valores de Rf (índice de retenção) na cromatografia em papel pelos compostos e o produto de sua hidrólise (<sup>2</sup>).

Em 1999 foram isolados alguns constituintes da *Cyathea degrei*, já determinados em outras espécies de *Cyathea*, de clima tropical e subtropical das regiões da África, a infusão das folhas é utilizada para tratamento de doenças venéreas, e o povo Zulu utilizam suas raízes secas como antelmintico.<sup>(4)</sup>

Além de propriedades medicinais, os constituintes encontrados nestas espécies de *Cyathea*, contribuem para a classificação taxonômica. Onde já foram encontrados pteroflavonolósídeo, encontrado na *C. contaminans*, terpenos como 3-filiceno, encontrado na *C. spinulosa*, ácido gálico e ácido 4-O-β-glicopiranosil cafêico junto com o ácido Kojico.

A tabela 1 mostra a distribuição de flavonóides em algumas espécies do gênero *Cyathea*.

Diferentes espécies	Flavonóides	
<i>Cyathea fauriei</i>	Canferol 3-sophorosídeo	Vitexina, Orientina, canferol 7-arabinose, Astragalina, Afzelina.
<i>Cyathea mertensiana</i>	Canferol 7-rhamnoglucosídeo	
<i>Cyathea leichardtiana</i>		
<i>Cyathea podophylla</i>	Canferol 3-galactosídeo	
<i>Cyathea hancokii</i>	Canferol 3-rhamnoglucosídeo	

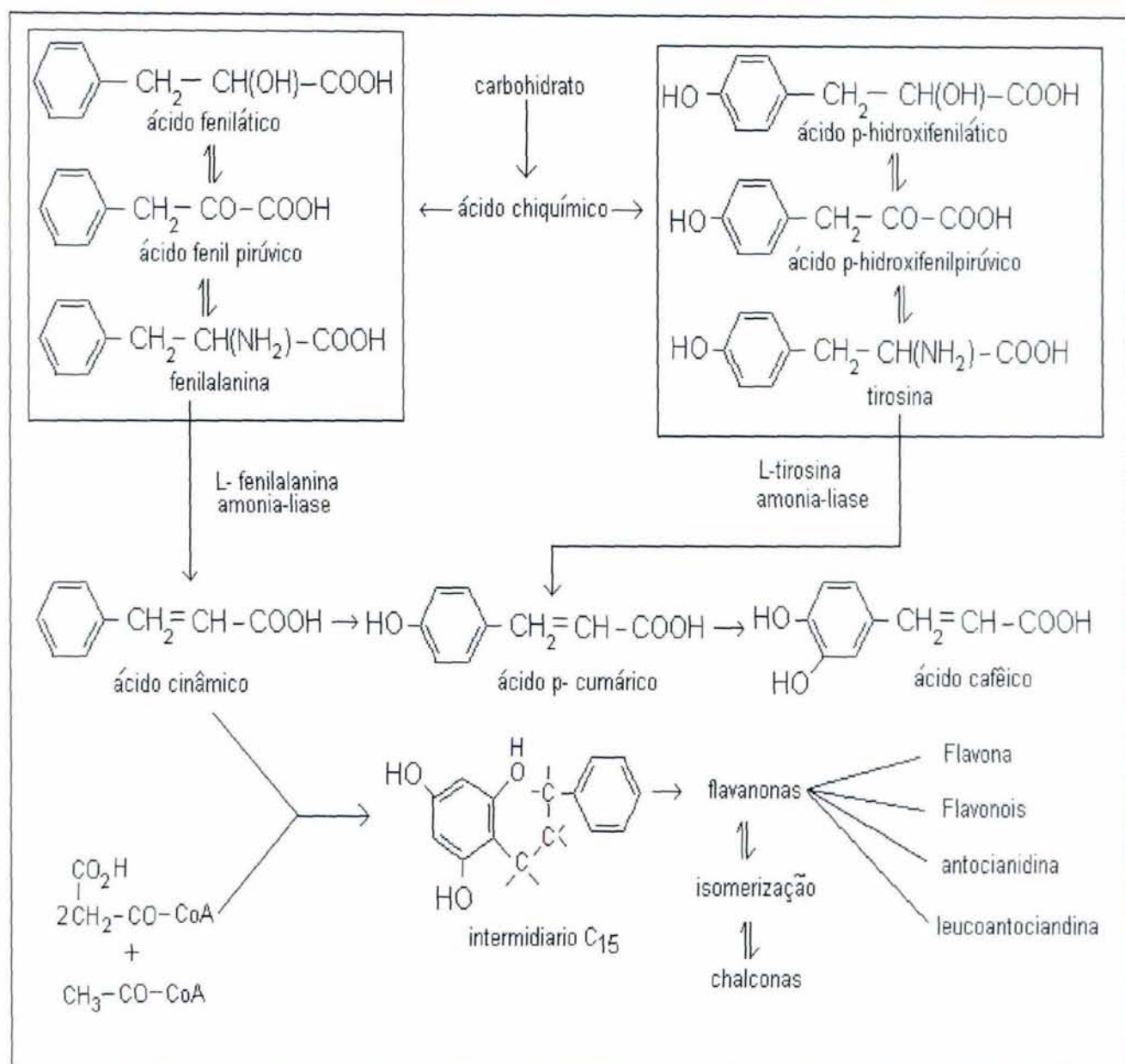
Pode-se encontrar flavonóides em diversas formas estruturais, entretanto a maioria possui 15 átomos de carbono em seu núcleo fundamental. São conhecidos mais de 4000 flavonóides, sendo que o número de estruturas identificadas praticamente dobrou nos últimos 20 anos.

Além dos flavonóides, existe um outro grupo de metabólitos de destaque na Cyathea, são derivados do ácido cafêico, ambas as classes de compostos são biossintetizados por caminhos similares na rota biossintética do ácido Shiquímico.<sup>(8)</sup> (figura 1)

Flavonóides não são sintetizados por animais, embora as flavonas estejam presentes nas asas de certas espécies de borboletas<sup>(8)</sup>.

Diversas funções são atribuídas aos flavonóides nas plantas entre elas pode-se citar: proteção dos vegetais contra a incidência de raios ultravioleta e visível, proteção contra insetos, fungos, vírus e bactérias; atraentes de polinizadores, apresentam atividades antioxidantes; são agentes alelopáticos; inibidores enzimáticos. Também podem ser utilizados como marcadores taxonômicos, devido a sua abundância relativa em quase todo reino vegetal, é uma molécula estável, possuindo especificidade em algumas espécies.<sup>(7)</sup>





**Figura 1 - Representação esquemática da biossíntese de Flavonóides**

## **Materiais utilizados**

### Em laboratório:

- 9,010 Kg de caule do xaxim, 0,420 Kg de folhas de xaxim, recipiente de vidro (folhas), recipiente de aço inoxidável (caule), 12,6 L de Etanol industrial, papel filtro, Funil de Büchner, funil de separação, Erlenmeyers, béqueres, Bomba de hidro vácuo (quimis), evaporador rotatório (Quimis) , Balão de fundo redondo de 500 mL e 250mL ,balança Analítica (quimis), Colunas de vidro de 2,5cm e de 1,5 cm de diâmetro interno, válvula de vidro , Sílica gel, Sílica gel de 60 – 230 mash e 230 – 400 mash (Carlo Erba) , bomba de pressão , Hexano P.A.(Nuclear), Acetato de etila P.A.(Nuclear), N-butanol P.A.(Nuclear), Etanol P.A.(Nuclear) , Acetona P.A.(Nuclear), Clorofórmio P.A.(Vetec), metanol P.A (Nuclear), Etanol P.A (nuclear)., Ácido acético glacial P.A.(Vetec) , Espátulas, Kitassato, provetas, tubos capilares de vidro, placas para CCD (reveláveis em UV), revelador UV Longo e curto , anisaldeído (Vetec), iodo, cloreto férrico, Recipientes de vidro 5 mL , capela, pipetas, padrão miricitina, água destilada .

### Pela Central de Analises :

- UV/VIS: HP Diode Array Spectrophotometer
- RMN de 200MHz: Brucker AC de 200MHz
- Ponto de Fusão : MQAPF-301
- Infravermelho: HFX 701

### Pelo Centro Chimica Recetori:

- RMN de 300 MHz

### Material vegetal:

A planta foi coletada na região de palhoça entre 15 e 17 horas do dia 15 de abril de 2002. Do caule foi retirada a casca, e separado das folhas.

## **Metodologia**

O extrato bruto de *Cyathea sp.* foi obtido por maceração de 9,010 Kg de do miolo do caule fresco, picado em pequenas peças com 10 L de etanol comercial durante 15 dias. A solução macerada foi filtrada e concentrada em evaporador rotatório a 55°C sob pressão reduzida, com recuperação do solvente. Foram obtidos 189,96 g de extrato bruto, houve formação de precipitado, o qual foi filtrado separando a fase aquosa. Esta fase aquosa foi submetida a um fracionamento por sucessivas extrações (partição) líquido-líquido com os solventes orgânicos: Hexano, Acetato de Etila e N-butanol, considerando a ordem do gradiente crescente de polaridade do Solvente no procedimento. Não foi observado, com hexano, fracionamento do Extrato bruto para o meio orgânico. Em seguida foi realizados fracionamento com 100 mL de Acetato de Etila, sendo realizada 7 extrações, obtendo-se 2,96 g de compostos. Foram também obtidos 18,57 g no fracionamento com 100 mL de n-Butanol, em 3 extrações sucessivas, recuperando o solvente a cada extração.

A fração acetato de etila foi submetida a uma primeira cromatografia em coluna, as especificações da cromatografia são dadas a seguir.

## **Coluna1**

Coluna com 2,5 cm de diâmetro interno por 25 cm de altura de sílica, como fase estacionaria.

Preparo do extrato para cromatografia: Foram pesados em um béquer 2,64 g do extrato obtido do fracionamento com Acetato de Etila, dissolvido em aproximadamente 10 mL de acetona, e depois foi acrescentado o 3 partes de



silica. Esta mistura foi homogeneizada com auxílio de uma espátula, até a evaporação completa da acetona. A esta mistura preparada designa-se pastilha.

A pastilha foi cuidadosamente adicionada ao topo da coluna de silica e a eluição foi iniciada com um eluente de baixa polaridade (80% Hex: 20% AcOEt) e sua polaridade aumentou gradativamente em uma média de 5% , até se completar 100% de AcOEt na mistura de solventes, o aumento da polaridade foi realizado com adições gradativas de 10 % de Etanol (EtOH) até completar-se 100% na mistura.

Foram retiradas 68 frações com média de 100 mL cada.

**Tabela 2- Fracionamento do extrato da fração acetato de etila (coluna1)**

% Hex	% AcOEt	Nº da fração
60	40	1,
50	50	2-4,
45	55	5-8,
40	60	9,
35	65	10-11,
30	70	12-14,
25	75	16-18,
20	80	19,
15	85	20-21,
10	90	22-27,
5	95	28-30,
% EtOH	% AcOEt	Nº da fração
0	100	31-34,
2	98	35-36,
5	95	37-50,
10	90	51-54,
20	80	55-56,
30	70	57-60,
40	60	61-63,
50	50	64-65,
60	40	66,
70	30	67,
100	0	68.



As % de solventes utilizadas indicam uma relação de volume na mistura.

As frações 57 e 59 foram reunidas após CCD e recristalizadas em acetona, obtendo 80 mg de composto cristalino de coloração amarela.

As frações 61-62 apresentaram uma quantidade de 1,14 g , na forma de um sólido amarelo.

As frações foram reunidas e identificadas após a cromatografia em camada delgada.

### **Monitoramento: Cromatografia em camada delgada das frações da coluna 1.**

A Fase estacionária utilizada foi sílica gel, e como eluente foi utilizada a mistura de solventes Hex : AcOEt na proporção em volume de 2:1; AcOEt : EtOH , sendo 5% de EtOH na mistura , e  $\text{CHCl}_3$  : MeOH, numa proporção de 4:1.

As plaquinhas foram reveladas em luz ultra-violeta (UV curto) e iodo .

As frações 57 e 59 apresentaram uma mistura de compostos, mas chamou a atenção à presença de um composto majoritário, quando revelado em iodo e anisaldeído. Sendo posteriormente recromatografada (coluna 3) a fim de isolar o componente majoritário.

As frações 61 e 62 apresentaram na placa uma mistura de compostos, mas também tendo o destaque de um composto majoritário, quando revelado em UV, iodo e anisaldeído.

### **Coluna 2**

Coluna de 2,0 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura de sílica gel.

Foi repetido o mesmo procedimento de preparo do extrato para cromatografia com as frações 61-62 da colunaf feita uma pastilha em sílica gel

com da fração 61-62 da coluna 1. A coluna foi iniciada com 30 % em Hexano e 70% Acetato de Etila. Foi utilizada uma mistura binária de solventes orgânicos como eluente, a polaridade da mistura foi aumentada de acordo com a tabela 2. foram recolhidas frações com 75 mL em media, concentradas, recuperando o solvente.

### **Monitoramento: CCD das frações da coluna 2**

Foi o utilizado Clorofórmio / Metanol (4:1) como eluente, sobre sílica gel.

A fração 15 apresentou-se como um sólido cristalino de coloração amarela, apresentando-se impuro pelo resultado da CCD, por comparação dos valores de RF foi possível reunir a fração nº15 da coluna 2, com a fração nº59 da coluna 1 ( figura 2) , realizando outra coluna cromatográfica para esta fração (coluna 3).



**Figura 2 - placa revelada em iodo**

**Tabela 3 - Fracionamento da fração nº 61-62 da coluna 1**

% HEX	% AcOEt	Nº da fração
30	70	1,
20	80	2,
10	90	3-4,
0	10	5-7,
% Etanol	% AcOEt	Nº da fração
5	95	8-9,
10	90	10-11,
15	85	12-13,
20	80	14-15,
25	75	16-17,
30	70	18-19,
35	65	20,21,
40	60	22,
50	50	23,
70	30	24,
90	10	25,
100	0	26-27.

A fração 19 da coluna 2 apresentou-se como um sólido de coloração alaranjada, também se apresentou com mais de um composto pelo resultado de CCD, sendo realizado um posterior fracionamento (coluna 4).

### **Coluna 3**

Coluna de 2,0 cm de diâmetro externo com 30 cm de altura de sílica fina, sob pressão (coluna Flash) (ver figura 3).

Foi feita uma pastilha em sílica das frações reunidas: nº 15 da coluna 2 e nº 59 da coluna 1.

A coluna teve como eluente a mistura de clorofórmio : metanol seguindo o gradiente crescente de polaridade como mostra a tabela 3.

**Tabela 4- Fracionamento da fração nº 15 da coluna 2.**

% MeOH	%CHCl <sub>3</sub>	Frações
20	80	1 – 21
80	20	22 – 26
100	0	27 – 33

Foi obtido um composto cristalino branco majoritário resultante das frações 8-24 reunidas, dando um total 74,1 mg de sólido branco cristalino identificado como C-13-3. o composto foi purificado por recristalização em MeOH:Água (1:1)

(PF = 128 – 130 °C)

#### Coluna 4

Coluna de 2,0 cm de diâmetro externo com 30 cm de altura de sílica fina, sob pressão (coluna Flash) (ver esquema de aparelhagem na figura 3) .

Foi feita uma pastilha em sílica da fração 19 da coluna 2

A coluna foi iniciada com a mistura de 20 % metanol e 80% clorofórmio.

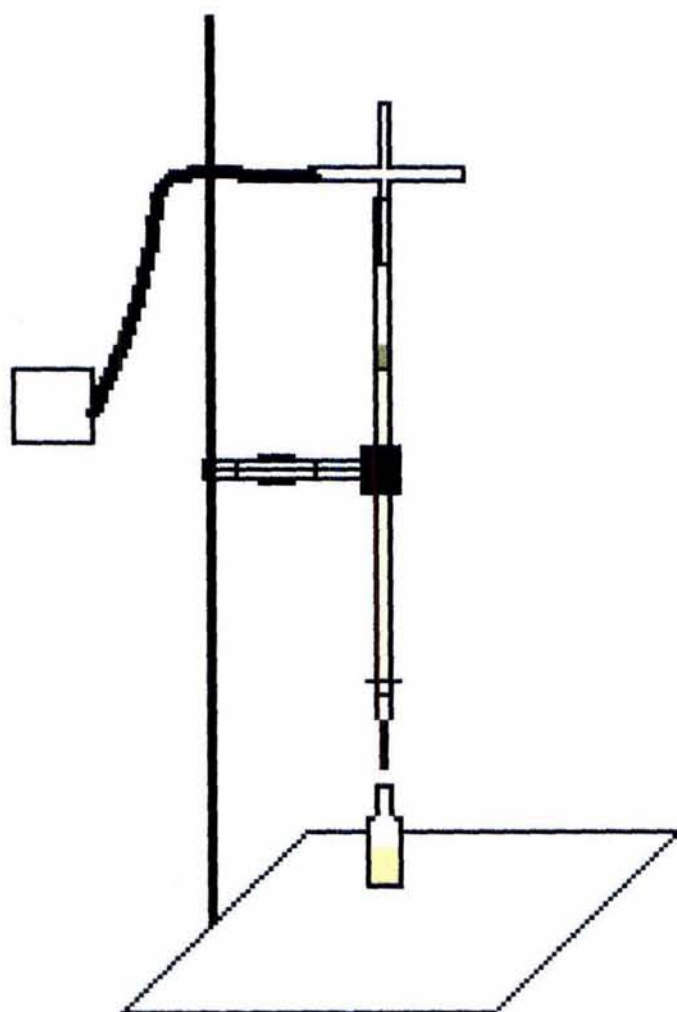
**Tabela 5 – Fracionamento da amostra 19 da coluna 2**

%MeOH	%CHCl <sub>3</sub>	Fração
20	80	1 - 30
70	30	31- 43
100	0	44 - 46

Após a CCD foi possível identificar a fração que continha o composto isolado e que apresentou um maior grau de pureza, identificada como fração C-18-4, obtidos 156,6 mg de sólido de coloração amarela p.f. = 182 – 184 °C. A

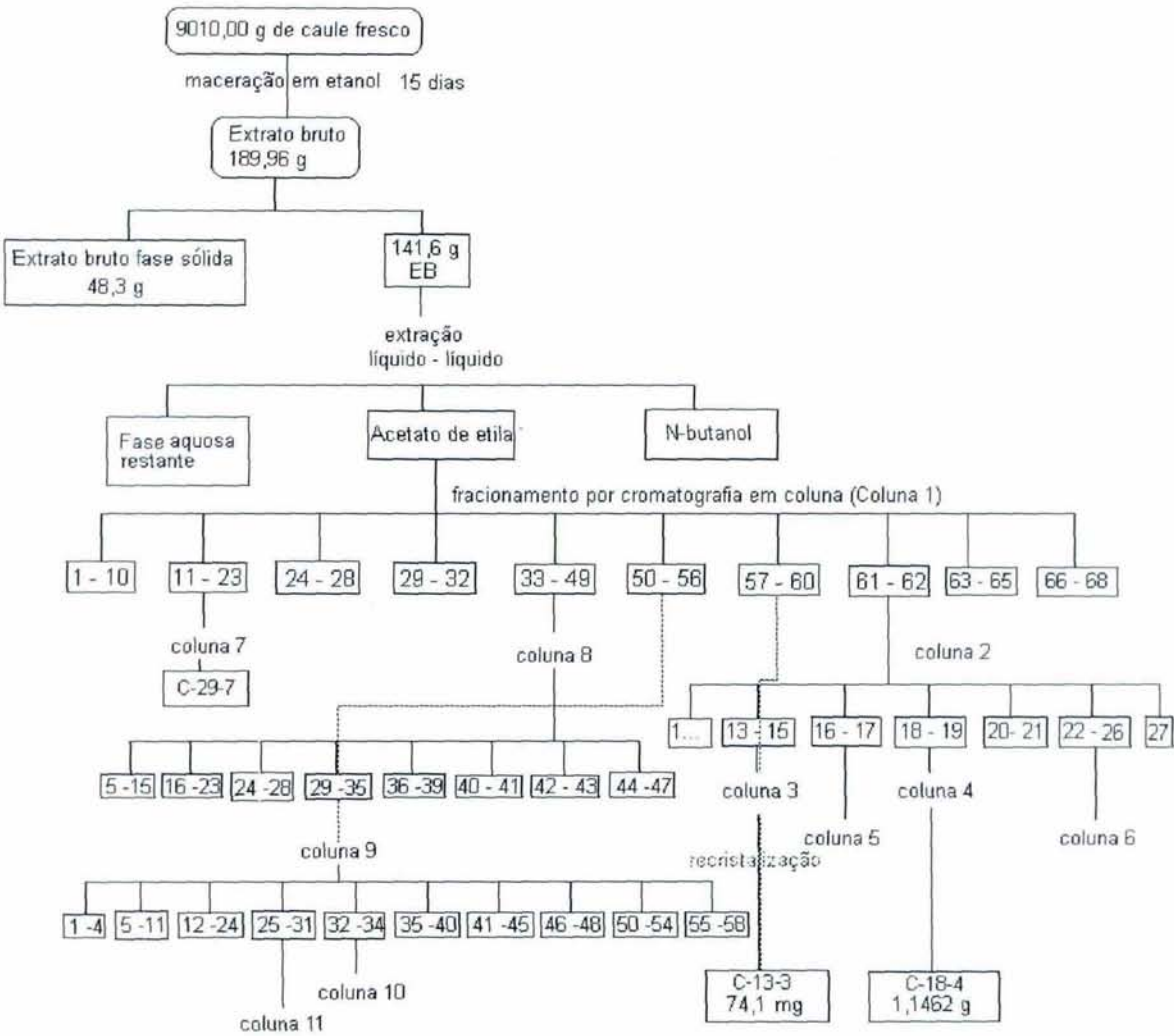


elucidação da estrutura deste composto pode ser descrita nos resultados deste relatório.



**Figura 3— esquema de aparelhagem de uma coluna (flash)**

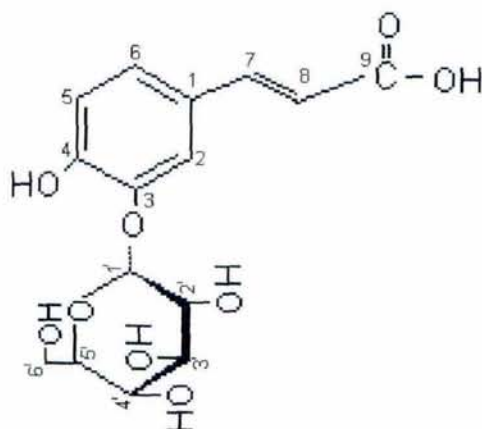
Fluxograma



**Figura 4 - Procedimento no isolamento do ácido 3-O-β-D-glicopiranosilcaféico e do canferol 3 – O - α - L – rhamnopyranosil (1- 2) - β - D – glicopiranosídeo**

## Resultados e discussão

Composto isolado, C-13-3.(figura 5)



**Figura 5) – Ácido 3-O-β-D- glicopiranosilcafêico**

Aspecto: Sólido branco, inodoro, cristais em forma de agulhas.

Ponto de fusão: 129°C, diferentemente do ácido 4-O-β-D- glicopiranosilcafêico, já encontrado na *Cyathea dregei* o qual apresenta pf = 112°C <sup>(4)</sup>, mostrando não ser o mesmo composto.

Solubilidade: Metanol, etanol e água.

Rendimentos:

Em relação à planta = 0,00082 %

Em relação ao extrato bruto = 0,0523%

Em relação à fração Acetato de Etila = 2,50%

Cromatografia em camada delgada:

Utilizado como eluente a mistura de solventes, Clorofórmio : Metanol : Acetona (3:1:1/2), a fase móvel correu 3 vezes sobre sílica (ver figura 2), o composto apresentou um  $r_f$  de 0,30 apresentando-se praticamente puro na placa revelada em iodo e anisaldeído, não revelou em UV.

### Infravermelho:

Resultados de infravermelho na tabela 5(ver espectro em anexos), mostram valores comparados com dados da literatura.

**Tabela 6 – principais bandas observadas no espectro de Infravermelho para o composto C-13-3.**

C-13-3 Frequência (cm <sup>-1</sup> )	ácido 4-O-β-D- glicopiranosilcafeico <sup>(4)</sup>	Atribuições
3468	3460	Deformação axial O – H
1672*	1690	Deformação axial C = O
1508	1520	Deformação axial C = C
1212	1220	Deformação axial C – O

\*Com estes dados e observado que a ligação glicosídica não pode ser na posição quatro do anel, outra possibilidade seria a ligação na carbonila, mas uma deformação axial da carbonila para ésteres  $\alpha,\beta$ , insaturados apresentaria uma banda de absorção mais elevada na região de 1730 - 1715 cm<sup>-1</sup> <sup>(6)</sup>, a possibilidade mais coerente é a ligação na posição 3, onde e justificável a redução da frequência da absorção de deformação axial da carbonila de 1690 para 1672 cm<sup>-1</sup>, isto é devido a hiperconjugação da dupla ligação ser diferente nas posições 4 e 3 <sup>(6)</sup>.

As bandas principais conferem a similaridade das estruturas.

### Ressonância Magnética Nuclear de Carbono13:

Resultado de deslocamentos químico do carbono em ppm é dado a seguir indicado pelo numero do carbono correspondente (figura 5), espectro obtido em 200 MHz em metanol, ver anexos, resultados conferem com dados da literatura<sup>(4)</sup> .



**Tabela 7 - Dados de deslocamento químico para os carbonos**

Carbono	$\delta$ (ppm)	
	Composto C-13-3	ácido - 4 - O - $\beta$ - D - glicopiranosilcafeico
1	131,4	131,3
2	116,1	115,9
3	148,7	148,6
4	149,0	148,8
5	118,4	118,2
6	122,5	122,1
7	146,4	146,0
8	118,2	118,0
9	170,9	170,7
1'	102,1	103,6
2'	77,8	77,6
3'	75,0	74,8
4'	71,6	71,3
5'	78,6	78,4
6'	62,7	62,4

Resultados de DEPT confirmam C-1, C-3 e C-4 onde não aparecem no espectro (ver anexos), o C-6, que aparece como único carbono secundário na molécula, e o restante de carbonos terciários.

#### Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio 1:

Resultados de deslocamentos químico do Hidrogênio em ppm é dado na tabela 6 indicado pelo numero do Hidrogênio correspondente (figura 5), valores de constante de acoplamento segue entre parênteses , aparelho de 300 MHz em  $C_5D_5N$  (ver espectro em anexos) Os resultados foram comparados com dados da literatura<sup>(4)</sup>.

**Tabela 8 - Dados de deslocamento químico e constante de acoplamento para os hidrogênios do composto C-13-3.**

Hidrogênio	Composto C-13-3 a 300MHz em C <sub>5</sub> D <sub>5</sub> N		ácido - 4 - O - β - D - glicopiranosilcafêico a 150MHz em D <sub>2</sub> O <sup>(4)</sup>	
Tipo	δ (ppm)	Atribuição	δ (ppm)	Atribuição
2	7,02 (2,01)	d	7,09 (2,0)	d
5	7,09 (8,43 )	d	7,19 (8,4)	d
6	6,97 (8,58 / 2,01) <sup>a</sup>	dd	7,03 (8,4/2,0)	dd
7	7,45 (15,8)	d	7,54 (16,0)	d
8	6,22 (15,9)	d	6,31 (16,4)	d
1'	4,91 (7,47)	d	4,84 (7,6)	d
2'	*		3,47 (8,7/8,7)	dd
3'	*		3,50 (7,6/8,0)	dd
4'	*		3,40 (8,4/8,4)	dd
5'	*		3,43 (5,3/2,1)	dd
6' Há	3,64 (12,0 /4,71)	dd	3,71 (12,0/5,3)	dd
6' Hb	3,81 (12,2/1,68)	dd	3,90 (12,1/2,1)	dd

\* Os prótons da glicose por terem deslocamentos químicos semelhante , na faixa 3,4 - 3,5, não foi possível pelo espectro identificar exatamente devido à sobreposição dos picos.

a - acoplamento orto (J=8,5) e meta (J=2,0) no anel , tem como consequência o duplo dublet.

## Composto C-18-4

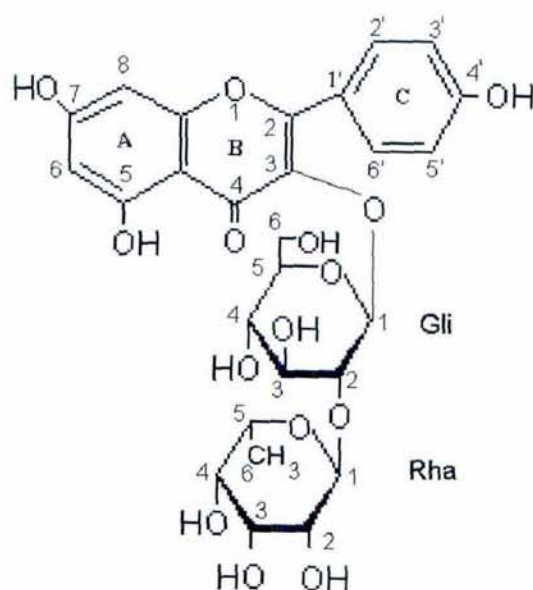


Figura 6) – Estrutura do canferol 3 – O -  $\alpha$  - L – rhamnopiranosil (1 $\rightarrow$  2) -  $\beta$  - D – glicopiranosídeo.

Aspecto: Sólido amarelo, inodoro.

Ponto de fusão: 188-191°C

Pf literatura = 197°-200°C<sup>(14)</sup>

Solubilidade: acetona, metanol, etanol e água

Teste com cloreto férrico: positivo, apresentando mancha azul indica a presença de grupos fenólicos.

Rendimentos: foi obtido 1,1462 g de composto puro

Em relação à planta = 0,0127%

Em relação ao extrato bruto = 0,809%

Em relação à fração Acetato de Etila = 38,73%

Cromatografia em camada delgada: Utilizado como eluente a mistura de solventes, Clorofórmio : Metanol : acetona (3:1:½), a fase móvel correu 3 vezes sobre sílica, o composto apresentou um  $r_f$  de 0,55 apresentando-se praticamente puro na placa revelada em iodo e anisaldeído, revelou também em UV. A figura 7 mostra uma comparação de  $r_f$  entre os compostos isolados e um padrão de miricitina na placa revelada em anisaldeído.



**Figura 7 - CCD dos compostos isolados e padrão de miricitina.**

Ultra Violeta /Visível :

UV  $\lambda_{\max}$  nm (log  $\epsilon$ ) : 254 (3,08) , 298 (3,14), 360 (2,91), sendo característico de flavonóides apresentarem 3 picos de absorção semelhantes, e na mesma região do espectro (<sup>11,12</sup>).

Infravermelho:

**Tabela 9 – Principais bandas observadas no espectro de Infravermelho**

C-18-4 Frequência (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3384	Deformação axial O – H
2950	Deformação axial C – H em aromáticos
1661 - 1658	Deformação axial C = O
1176 – 1076	Deformação axial assimétrica e angular C – O – C

A banda em 3384 cm<sup>-1</sup> aparece larga no espectro (anexos), conferindo a molécula a presença marcante de grupos OH.



### Ressonância magnética de Carbono :

Resultado de deslocamentos químico do carbono em ppm é dado a seguir indicado pelo numero do carbono correspondente (figura 6), espectro obtido em 300 MHz em  $C_5D_5N$ .

Carbono	$\delta$ (ppm)	
	Composto C-18-4	Dados da literatura ( <sup>11</sup> )
2	157,5	156,1
3	135,8	132,7
4	178,8	177,3
5	162,7	161,2
6	99,6	98,7
7	165,8	164,1
8	94,4	93,7
9	157,5	156,3
10	105,2	104,0
1'	121,4	120,8
<b>2' e 6'</b>	<b>131,2</b>	<b>130,7</b>
<b>3' e 5'</b>	<b>116,2</b>	<b>115,1</b>
4'	161,5	160,0
1-gli	106,5	98,2
2-gli	76,1	77,6
3-gli	78,4	77,4
4-gli	71,1	70,2
5-gli	78,3	77,2
6-gli	62,2	60,7
<b>1-rha</b>	<b>103,7</b>	<b>100,6</b>
2-rha	71,4	70,3
3-rha	72,2	70,6
4-rha	84,2	71,9
5-rha	70,1	68,3
<b>6-rha</b>	<b>18,0</b>	<b>17,2</b>

### Ressonância Magnética de Hidrogênio :

Resultados de deslocamentos químico do Hidrogênio em ppm é dado na tabela 6 indicado pelo numero do Hidrogênio correspondente (figura 6), valores de constante de

acoplamento segue entre parênteses, aparelho de 300 MHz em  $C_5D_5N$  (ver espectro em anexos) Os resultados foram comparados com dados da literatura<sup>(4)</sup>.

**Tabela 9 - dados de deslocamento químico e constante de acoplamento para os hidrogênios do composto C-18-4.**

	C-18-4	Dados da literatura	
Hidrogênio	$\delta$ ppm		atribuição
6 e 8	6,73	6,17(1,9)/6,37(1,9)	s
2' e 6'	8,04(8,85) <sup>a</sup>	8,05(8,8)	d
3' e 5'	7,23(8,76) <sup>a</sup>	6,88(8,8)	d
1-gli	5,24(7,77)	5,59 (7,5)	d
2-gli	4,12(7,8/8,7)		t
3-gli	4,26(8,71/8,73)		t
4-gli	4,30(9,77/9,03)		t
5-gli	3,77(8,38/2,02)		q
6Ha e Hb-gli	4,30*		
1-rha	6,13(1,32)	4,56(7,2)	d
2-rha	5,12(1,61 / 3,02)		dd
3-rha	4,79(3,03 / 9,15)		dd
4-rha	4,46(9,40 / 9,33)		t
5-rha	4,29*		
6-rha	4,32*		

\* Os deslocamentos semelhantes dos hidrogênios dos açúcares, mostram dificuldade em identificação no espectro, somente com o auxílio de técnicas espectroscópicas de correlação isto foi possível.

a – A equivalência no deslocamento dos hidrogênios deve-se ao fato da livre rotação do anel C em torno do eixo da ligação C2 – C1'.

### RMN por correlação $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ COSY e $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ HETCOR

Pelo espectro de RMN bi dimensional foi possível confirmar os prótons do açúcar, os quais se apresentam sobrepostos no espectro de Hidrogênio. Foi confirmado a presença dos carbonos e hidrogênios anoméricos e a equivalência nos hidrogênios 6 e 8 ; 2' e 6'; e 3' e 5'.

### **Conclusões**

Os dois compostos isolados foi observado como majoritários em relação a fração Acetato de Etila do Extrato Hidro- alcoólico Bruto do Caule da *Cyathea sp.* Mostrando serem espécies que podem ser utilizadas como bons modelos quimiotaxonômicos .

O canferol 3 - O - a - L - rhamnopiranosil (1® 2) - b - D - glicopiranosídeo já foi encontrado em outras espécies do gênero *C. podophylla* e *C. hancokii* (2), entretanto é observado um alto rendimento em relação ao extrato fracionado com Acetato de Etila. O ácido 3-O-b-D- glicopiranosilcaféico, teve sua estrutura proposta a partir de dados espectroscópicos , comparando com modelos da literatura, a confirmação desta estrutura requer uma investigação a mais, como análise de RMN de alta resolução e algumas transformações químicas.

### **Bibliografia Utilizada**



1. Gemtchújnicov Irina D., (1976) Manual de Taxonomia Vegetal
2. Hiraoka Atsushi e Hasegawa Masao, (1975), Flavonoid Glycosides from five Cyathea Species. Bot.Mag.Tokyo 88: 127-130.
3. Arai Y. , Koide N., Ohki F., Ageta H., Yang Ling-Ling e Yen K., (1993), Fern Constituents: Triterpenoids Isolated from Leaflets of Cyathea spinulosa . Chem.Pharm.Bull.42(2) 228-232 (1994), Vol 42, No. 2
4. Bringmann, G., Gunther, Jumbam DN (1999), Isolation of 4-O- $\beta$ -D-glucopyranosylcaffeic acid and gallic acid from Cyathea dregei KUNZE (Cyatheaceae). Pharm Pharmacol Lett 9, 2: 41-43
5. Hiraoka Atsushi e Maeda Masaakira, (1979), A new acetilated Flavonol Glycoside from Cyathea contaminan Copel. And its distribution in the Pterophyta. Chem. Pharm. B
6. Silverstein, M Robert e Webster, Francis X. Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos, 6ª edição, LTC editora.
7. C. M. O. Simões, E.P. Schekel, G. Gosmann, J. C. P. Mello, L. A. Mentz, Farmacognosia: da planta ao medicamento, , (2000), 2ª edição, Porto Alegre/Florianópolis, Ed. da UFRGS / Ed. da UFSC.
8. Bonner, J. e varner, J. E., Plant Biochemistry, 1965, New York and London, Academic Press.
9. Barakat, H.H., El-Mousallamy, A.M.D., Flavonoids of Ochradenus baccatus , Phytochemistry, (1991) Vol 30, No. 11, 3777-3779, great Britain.
10. Budzianowski, J., Kaempferol Glycosides from Hosta Ventricosa, (1990) Phytochemistry, Vol 29, No 11, 3643-3647, Great Britain.
11. Nakano, K., Takatani, M., Tomimatsu, T. And Nohara, T., Four Kaempferol Glycosides from leaves of Cinnamomum sieboldii, (1983), Phytochemistry, Vol 22, No.12, 2831-2833.



12. Bashir, A., Hamburger, M., Gupta, M.P., Solist., P.N. and Hostettmann, K., flavonol Glycosides from *Monnina sylvatica*, (1991), *Phytochemistry*, vol 30, No. 11, 3781-3784.
13. N.L. Allinger, Química Orgânica, 2<sup>a</sup> edição, Ed. Guanabara, Rio de Janeiro, 1978.
14. Dictionary of Natural Products